

FLUORESCENT SCREEN

Patent Application number: JP61-283680

Publication date: 1986-12-13

Inventor: SCHUTTEN EVERDIEKS, VERLIJSDONK, JOHANNES GODEFRIDU

Applicant: PHILIPS NV

Classification:

- international: C09K11/59; C09K11/63; C09K11/64; H01J61/44

- european: C09K11/475D; C09K11/475H

Application number: JP19860125947 19860602

Priority number(s): NL19850001600 19850604

Abstract not available for JP61-283680

Abstract of corresponding document: US4716336

A luminescent screen provided with a zirconium- and/or terbium-activated silicate having an apatite crystal structure according to the formula

$Ln_{10-x-p-q}M_{xII}T_{bp}Z_{rq}(SiO_4)_{6-y}(M_{III}O_4)_yO_x+y-qN_2-x-y+q$.

In this formula, Ln is at least one of the elements Y, La and Gd. MII is Mg, Ca and/or Sr and MIII is A1 and/or B. It further holds that:

$-0 \leq x \leq 1.9$ $0 \leq p \leq 3$ $-0 \leq y \leq 1.9$ $0 \leq q \leq x + y - x + y \leq 1.9$ $0.1 \leq p + q$.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-283680

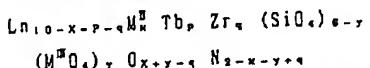
⑤Int.Cl. ¹ C 09 K 11/59 11/63 11/64 // H 01 J 61/44	識別記号 C P R C P K C P M	厅内整理番号 7215-4H 7215-4H L-6722-5C	④公開 昭和61年(1986)12月13日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)
--	---------------------------------	---	--

④発明の名称 けい光スクリーン
 ②特願 昭61-125947
 ②出願 昭61(1986)6月2日
 ②1985年6月4日③オランダ(NL)④8501600
 ④優先権主張
 ②発明者 エヴァート・ディーク オランダ国ローゼンダール ツヴァーンホフ ストラート
 ス・シユツテン 2
 ②発明者 ヨハネス・ホデフリド オランダ国 5621 ベーアー アインドーフエン フル
 ウス・フェルリエイス ネヴァウツウエツハ1
 ドンク
 ②出願人 エヌ・ベー・フリツ オランダ国5621 ベーアー アインドーフエン フルーネ
 ブス・ブルーイランベ ヴアウツウエツハ1
 シニアブリケン
 ②代理人 弁理士 杉村 晓秀 外1名

明細書
 1. 発明の名称 けい光スクリーン
 2. 特許請求の範囲

1. 支持体上に形成され且つ焼灰石結晶構造を有するけい光珪酸塩より成るけい光層をそなえたけい光スクリーンにおいて、

珪酸塩は構造式



に相当し、この場合、Lnは元素Y、LaおよびGdの少なくとも1つを、M^{II}は元素Mg、CaおよびSrの少なくとも1つをまたM^{III}は元素AlおよびBの少なくとも1つを表わし、また

$$0 \leq x \leq 1.9$$

$$0 \leq y \leq 1.9$$

$$x+y \leq 1.9$$

$$0 \leq p \leq 3$$

$$0 \leq q \leq x+y$$

$$0.1 \leq p+q$$

であることを特徴とするけい光スクリーン。

2. Lnはイットリウムでp=0である特許請求の範囲第1項記載のけい光スクリーン。

3. 硅酸塩は構造式 $\text{La}_{10-x-p} \text{M}^{\text{II}}_x \text{Nb}_y \text{Ta}_z \text{Zr}_w (\text{SiO}_4)_{8-y} (\text{B}O_4)_p \text{O}_{x+y} \text{N}_{2-x-y}$ に相当する特許請求の範囲第1項記載のけい光スクリーン。

4. 硅酸塩は構造式 $\text{La}_{10-x-p-q} \text{Gd}_x \text{Nb}_y \text{Ta}_z \text{Zr}_w (\text{SiO}_4)_{8-y} (\text{B}O_4)_p \text{O}_{x+y} \text{N}_{2-x-y}$ に相当し、この場合0.5 ≤ z ≤ 5.0である特許請求の範囲第1項記載のスクリーン。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、支持体上に形成され且つ焼灰石(apatite)結晶構造を有するけい光珪酸塩より成るけい光層をそなえたけい光スクリーンに関するものである。

公開されたオランダ国特許出願第8006223号には、アルカリ土類金属と希土類金属とのけい光珪酸塩より成るけい光層が開示されており、これ等の珪酸塩は6方晶系焼灰石結晶構造を有し、一般構造式 $\text{M}_x \text{Ln}_y (\text{AO}_4)_z \text{X}_2$ に相当する。この構造式

では $9 \leq a+b \leq 10$ で、Lnはガドリニウムおよび場合によってはイットリウムおよび/またはランタンを表す。M²⁺は、Ca, Sr, Ba, Mg およびZnのようなアルカリ土類金属で、一方Aは珪素、焼および/または酸素を表す。Xはハロゲン、酸素または場合によっては空部位 (vacant sites) を表わす。これ等公知のけい光珪酸塩は鉛または鉛とテルビウムおよび/またはマンガンによって付活される。けれども、ガドリニウムを含まず、アンチモン、鉛、錫、アンチモンとマンガンまたは鉛とマンガンで付活されたこの種のけい光珪酸塩もオランダ国特許出願第7005708号に記載されている。

テルビウム元素は、多くの結晶格子に固有緑色 Tb^{3+} 放射線を発生する極めて効率のよいけい光を生じるので、廣々用いられるけい光材料用付活剤である。けれども、紫外線により励起されると、効率のよいけい光を得るために、けい光材料をその材料の励起スペクトルの極大またはこの極大に極めて近い波長を有する放射線で励起することが必要とされる。このような材料の重要な用途は、

なくとも 1つをまたM²⁺は元素AlおよびBの少なくとも 1つを表わし、また

$$0 \leq x \leq 1.9$$

$$0 \leq y \leq 1.9$$

$$x+y \leq 1.9$$

$$0 \leq p \leq 3$$

$$0 \leq q \leq x+y$$

$$0.1 \leq p+q$$

であることを特徴とするものである。

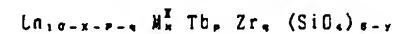
Lnが元素Y、Laおよび/またはGdを表すものとした場合格子Ln_{1-x-y}M_xTb_y(SiO₄)₆N₂をベースとする窒素含有珪酸塩焼灰石は、適当な付活によってけい光材料を形成することが見出された。特に紫外線による励起に基く極めて有効なけい光を有する材料は、Lnの部位で置換された活性剤元素テルビウムおよびジルコニウムで得られる。焼灰石基本格子Ln_{1-x-y}M_x(SiO₄)₆N₂はそれ自身は公知である（例えば「ジャーナル・オブ・マテリアル・ソシエティ (J. Mater. Sci.) 1976年、11(7)、1305~1309頁参照）。

前記の格子において、焼灰石結晶構造を変える

低圧水銀蒸気放電ランプに見出される。この種のランプでは、約254nmの波長を有する紫外線が主として発生される。多くのTb付活材料の大きな欠点は、テルビウム励磁帯域の極大が254nmより比較的遠いところにある波長に見出されるということである。この場合には、励起エネルギーが先づ別の付活剤に吸収され、しかる後このエネルギーがテルビウムに移された場合にのみ効率的なけい光を得ることができる。この吸収と移行の間に云う迄もなく損失が生じ得る。

本発明は、新しいけい光材料、更に詳しく云えば、テルビウムで付活され、テルビウム内で直接に励起されることのできる材料を得ることを目的とするものである。

本発明は、冒頭に記載した種類のけい光スクリーンにおいて、珪酸塩が構造式



に相当し、この場合、Lnは元素Y、LaおよびGdの少なくとも 1つを、M²⁺は元素Mg、CaおよびSrの少

ことなしにLnの一部を元素Mg、CaおよびSrの 1つまたはそれ以上で置換しましたSiの一部をAlおよび/またはBで置換できることが見出された。両置換と共に、電荷補償を得るためにNの同じモル量を0で置換せねばならない。化合物Ln_{1-x}(SiO₄)₆N₂と酸素のみを含有するLn_{1-x}M_x(SiO₄)₆O₂およびLn_{1-x}(SiO₄)₆(M²⁺O₄)₂O₂間に窒素含有量が減少してゆく連続的な一連の化合物が可能であることが見出された。窒素含有珪酸塩と酸素のみを含む珪酸塩とはテルビウムによる付活に基づいて異なる励起スペクトルを有することが見出された。本発明によるテルビウム付活珪酸塩の大きな利点は、NとOの比を適当に選ぶことによって励起スペクトルの極大の位置を或る限られた範囲内で所定の用途に望ましい値に合せることができることである。

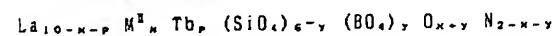
前述の構造式と本発明によるけい光スクリーンのけい光珪酸塩に対する条件から、Lnの最大で1.9モルをMg、Caおよび/またはSrで置換することができ (X ≤ 1.9) またやはりSiO₄の最大で1.9モ

ルをAl₂O₃および/またはB₂O₃で置換できる($y \leq 1.9$)ことがわかる。LnとSiO₂の両方の置換が同時に行われる場合には、これ等の置換全体がやはり最大で1.9である($x+y \leq 1.9$)。実際に、けい光珪酸塩が最少量の窒素(珪酸塩のモル当たりN0.1モル)を有することが必要である。Tbだけ($q=0$)での付活に際しては、テルビウムの含有量pは少なくとも0.1である、というのはpの値がそれより少なければ励起放射線の吸収が小さ過ぎるため、得られる光束が余りに小さいからである。このテルビウム含有量は最大でも3である、というのは、それよりも大きな値では濃度消失(concentration quenching)のため得られる光束が小さ過ぎるからである。テルビウム付活珪酸塩はTb³⁺の固有の緑色の線放射線(line emission)を有する。本発明をもたらした実験によると、更に、四価のジルコニウムによる付活によって、スペクトルの近紫外線部分迄の深い青の帯域で効率的に発光するけい光珪酸塩が得られることがわかった。Ln³⁺イオンの四価ジルコニウムによる部分的な置換と共に、

Lnの等モル量をM⁴⁺で置換しおよび/またはSiO₂の等モル量をB₂O₃で置換せねばならない。ジルコニウム含有量qは、値0.1と1.9(全体のM⁴⁺および/またはB₂O₃、置換の最大値)の間にあるように選ばれる。

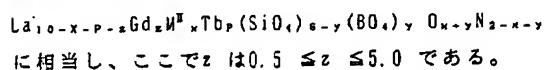
ジルコニウムによる付活に際しては、Lnに対してイットリウムを選ぶと最適の結果が得られる。したがって、Lnがイットリウムでp=0であるけい光スクリーンが好ましい。

テルビウムによる付活に際しては、Lnに対してランタンが選ばれた珪酸塩を用いるのが有利である。このけい光珪酸塩は実際に高い量子収量(quantum efficiency)を有し、特に低圧水銀蒸気放電ランプに用いられた時に極めて高い励起放射線吸収を有し、このため大きな光束を得ることができる。更にこの珪酸塩におけるM⁴⁺によるLnの一部置換および/またはB₂O₃によるSiO₂の一部置換は量子収量の増加をきたす。したがって、本発明では、珪酸塩が構造式



に相当するけい光スクリーンが好ましい。

このようなスクリーンでは、珪酸塩内でLnに対して一部がガドリニウムで置換されたランタンを選ぶと最適な結果が得られる。したがって、本発明のけい光スクリーンの好ましい実施態様では、珪酸塩は構造式



本発明のけい光スクリーンの有利な用途は、低圧水銀蒸気放電ランプに見出される、というのは、このようなランプではけい光珪酸塩が最適に励起されるからである。珪酸塩の励起スペクトルの極大は、実際に、OとNの比を適当に選ぶことによって、これ等ランプ内に発生する254nm放射線に十分に適合させることができる。

けい光珪酸塩は、成分元素の酸化物または温度上昇によってこれ等酸化物を生じる化合物から形成された出発原料の混合物の高温における固相反応(solid state reaction)によって得ることができる。おもに窒素がSi₃N₄として混合物に加えら

れ、この場合一般に過剰な窒素例えは20~30モル%の窒素が用いられる。固相反応の進行を助成するために、同様に僅かに過剰な珪素例えは約10モル%の珪素を用いることができ、混合物は次いで弱い還元ふん囲気内で1200℃~1700℃の温度で一回または数回加熱され、かくしてけい光珪酸塩が形成される。

以下に本発明のけい光スクリーンに適したけい光珪酸塩の実施例を図面、製法例および多数の測定結果を参照して更に詳しく説明する。

第1図は管状ガラス壁1を有する低圧水銀蒸気放電ランプの断面図を線図的に示す。このランプの両端には電極2および3が配設され、この電極の間に動作時放電が維持される。このランプには、少量の水銀と始動ガスとしての稀ガスが入れられる。壁1はけい光スクリーンの支持体を形成し、内面には、本発明のけい光珪酸塩より成るけい光層4が設けられる。このけい光層4は、通常の方法例えはけい光珪酸塩を有するサスペンションによって壁1に施すことができる。

例 1

混合物は

0.648gのCaCO₃
 5.847gのY₂O₃
 1.672gのSiO₂
 0.636gのSi₃N₄
 2.086gのZrOCl₂ · 8H₂O

よりつくられた。この混合物はAl₂O₃のるつぼ内で1300℃で1時間加熱され、このるつぼを経て容積で5%の水素を含む窒素流(5L/min)が通された。冷却および微粉碎の後、得られた製品は同じふん囲気内で再び1400℃で1時間加熱された。冷却および均質化後、ZrCaY₆(SiO₄)₆N₂の構造式のジルコニウム付活珪酸塩が得られた。X線回折分析によると、この珪酸塩は(本発明によるけい光珪酸塩の以下のすべての例と同様に)構灰石構造を有することが示された。短波長の紫外線(主として254nm)で励起されると、この構灰石は、約425nmに極大を有した約105nmの半値幅を有する帯域の青い放射線を示した。第2図はこの放射線のス

ベクトルエネルギー分布を示す。この図では、nmで表わした波長人が横軸に、任意の単位の相対放射線の強さEが縦軸にとられている。珪酸塩は47%の量子収量を有し、一方励起254nm放射線の吸収は5%であった。

例 2-18

前記の例1に記載されたと同様にして、異なる組成の多数のテルビウム付活けい光珪酸塩がつくられた。所要のテルビウムはTb₃O₃として出発混合物に加えられた。これ等珪酸塩の構造式と254nm放射線での励起による量子収量(%でのQE)およびこの励起放射線の吸収(%でのA)の測定結果とを次の表に示す。これ等の珪酸塩の放射線はTb³⁺の固有の線放射線である。第3図は例2の珪酸塩の放射線のスペクトルエネルギー分布を示す。

例	構造式	A	QE
2	Y ₂ Tb(SiO ₄) ₆ N ₂	88	66
3	La ₂ Tb(SiO ₄) ₆ N ₂	93	62
4	Gd ₂ Tb _{1.5} (SiO ₄) ₆ N ₂	89	56
5	Y _{2.5} MgTb _{1.5} (SiO ₄) ₆ ON	72	72
6	Y _{2.5} CaTb _{1.5} (SiO ₄) ₆ ON	64	77
7	Y _{2.5} SrTb _{1.5} (SiO ₄) ₆ ON	71	76
8	La _{2.5} CaTb _{1.5} (SiO ₄) ₆ ON	87	75
9	La _{2.5} SrTb _{1.5} (SiO ₄) ₆ ON	87	76
10	Y _{2.5} Tb _{1.5} (SiO ₄) ₆ (AlO ₄) _{0.5} NO _{0.5}	82	73
11	La ₂ Tb(SiO ₄) _{6.5} (AlO ₄) _{0.5} NO _{0.5}	90	61
12	La ₂ Tb(SiO ₄) ₆ (AlO ₄) _{0.5} NO _{0.5}	90	62
13	La ₂ Tb(SiO ₄) ₆ (BO ₄) _{0.5}	87	72
14	La ₂ Tb _{1.5} (SiO ₄) ₆ (BO ₄) _{0.5}	89	78
15	La ₂ Tb _{1.5} (SiO ₄) _{6.25} (BO ₄) _{1.25} NO _{0.75}	86	80
16	La ₂ Tb _{1.5} (SiO ₄) _{6.25} (BO ₄) _{1.25} NO _{0.5}	81	81
17	La ₂ Tb _{1.5} (SiO ₄) _{6.25} (BO ₄) _{1.25} NO _{0.25}	74	80
18	La ₂ Gd ₂ Tb _{1.5} (SiO ₄) _{6.25} (BO ₄) _{1.25} NO _{0.5}	78	83

1) 例3のLa₂Tb(SiO₄)₆N₂と例13のLa₂Tb(SiO₄)₆(BO₄)_{0.5}の珪酸塩および酸素だけを含む珪酸塩(本発明によるものではないが)La₂Tb(SiO₄)₆(BO₄)_{2.5}の励起スペクトルの極大は夫々257, 240および236nmに見られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のけい光スクリーンをそなえた低圧水銀蒸気放電ランプの断面図

第2図はジルコニウム付活珪酸塩の放射線のスペクトルエネルギー分布図

第3図はテルビウム付活珪酸塩の放射線スペクトル図である。

1 … 管状ガラス壁 2, 3 … 電極

4 … けい光層

BEST AVAILABLE COPY

1/1

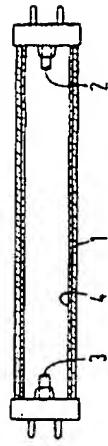


FIG.1

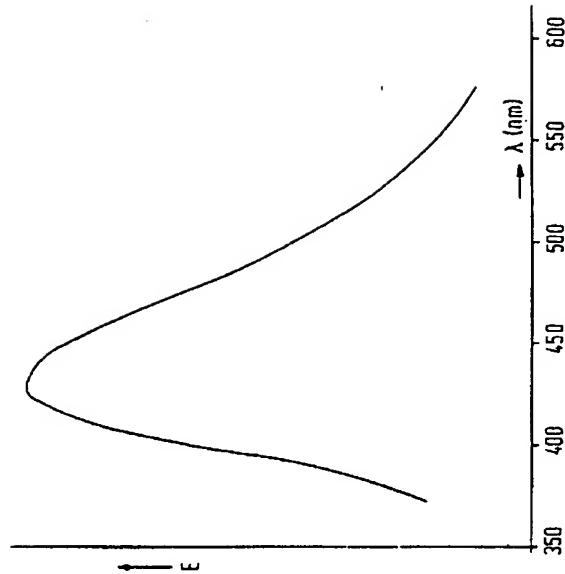


FIG.2

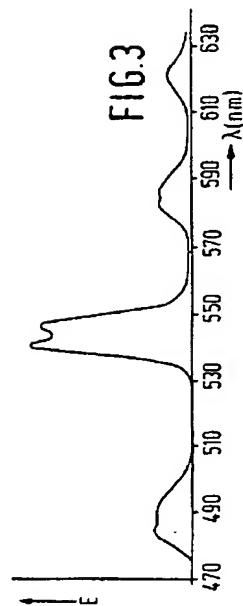


FIG.3

BEST AVAILABLE COPY